



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **334191**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
C07C 67/02 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20050333	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2005.01.21	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2005.01.21	(30)	Prioritet	2004.09.20, US, 945339
(41)	Alm.tilgj	2006.03.21			
(45)	Meddelt	2014.01.13			
(73)	Innehaver	Sunho Biodiesel Cor, 1OF-6 380 Linsen N Road, TW-104 TAIPEI, Taiwan			
(72)	Oppfinner	Chih-Chung Chou, No 7, Lane 632, Zhongzheng Rd, TW-326 TAOYUAN COUNTY, Taiwan			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåter for fremstilling av alkylestere
(56)	Anførte publikasjoner	FR 2617501 A US 4855233 A
(57)	Sammendrag	

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av en alkylester via en transesterifisering eller esterifiseringsreaksjon. Fremgangsmåten omfatter (1) blande en oljekilde inneholdende et triglyserid eller en karboksylsyre med en første primær alkohol eller en første sekundær alkohol i et første organisk løsningsmiddel for å danne en første løsning; i hvilken hvert molekyl av det første organiske løsningsmiddelet inneholder 4-8 karbonatomer og et heteroatom; (2) reagere triglyseridet eller karboksylsyren med den første primær alkoholen eller den første sekundære alkoholen i nærvær av en første lipase for å fremstille en første alkylester, i hvilken den første løsningen ikke gjennomgår faseparasjon i løpet av reaksjonen; og (3) separere den første alkylestere fra den første løsningen.

BAKGRUNN

Alkoholyse av vegetabiliske oljer og animalsk fett har blitt undersøkt i stor utstrekning for fremstilling av fettsyre-alkylestere, som kan anvendes som dieseldrivstoff. Katalysatorer som vanligvis anvendes for alkoholyse inkluderer 5 alkalihydroksyder og alkoholater. Disse ikke-enzymatiske katalysatorene er ufordelaktige ettersom de må fjernes med glyserol, et biprodukt, og ikke kan brukes om igjen. Videre er rensing av glyserol besværlig ettersom den inneholder en stor mengde av en slik katalysator.

Som et alternativ har lipaser, enzymatiske katalysatorer, blitt anvendt for 10 fremstilling av alkylestere fra naturlige oljer i en enzymatisk alkoholsereaksjon. Imidlertid kan de bli inaktivert av visse alkoholer anvendt i eller av glyserol fremstilt fra alkoholsereaksjonen. Erstatning eller regenerering av lipasene øker kostnadene. Følgelig finnes det et behov for å utvikle en kostnadseffektiv metode for fremstilling av alkylestere i en kommersielt anvendelig målestokk, i hvilken 15 inaktivering av lipaser er minimalisert.

OPPSUMMERING

Foreliggende oppfinnelse er basert på det funnet at alkylestere med høy renhet lett kan fremstilles fra oljeråstoff (for eksempel vegetabiliske oljer eller 20 dyrefett) ved en lipasekatalysert reaksjon, i hvilken inaktivering av lipaser er minimalisert.

I ett aspekt demonstrerer foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fremstilling av en første alkylester, kjennetegnet ved at den omfatter:

25 blande en oljekilde inneholdende et triglyserid eller en karboksylsyre med en første primær alkohol eller en første sekundær alkohol i et første organisk løsningsmiddel for å danne en første løsning; hvor det første organiske løsningsmidlet er en C4-C8 tertiær alkohol eller pyridin;

reagere triglyseridet eller karboksylsyren med den første primære alkoholen eller den første sekundære alkoholen i nærvær av en første lipase for å fremstille 30 en første alkylester, hvori den første løsningen ikke gjennomgår faseparasjon i løpet av reaksjonen og glyserol eller vann fremstilles som et biprodukt; og

oppnå den første alkylesteren ved faseparasjon mellom den første alkylesteren og glyserolet etter fjerning av det første organiske løsningsmidlet og

den ureagerte første primære eller sekundære alkoholen, eller det første organiske løsningsmidlet, den ureagerte første primære eller sekundære alkoholen og vannet ved evaporasjon.

Eksempler på egnede oljekilder omfatter planteoljer (for eksempel olje fra mikroalge), dyreolje (for eksempel fiskeolje, spekk, utkøkt fett eller talg), avfallsfett (for eksempel fett fra restaurantavfall), eller en hydrolytisk del derav (for eksempel karboksylsyrer). Før blandingstrinnet kan oljekilden oppvarmes til 150-215°C og kjøles ned til reaksjonstemperaturen.

Før reaksjonen kan oljekilden blandes med den første primære alkoholen eller den første sekundære alkoholen i det første organiske løsningsmidlet for å danne en énfase-løsning. Eksempler på de første primære og sekundære alkoholene inkluderer de som inneholder 1 til 18 karbonatomer, for eksempel metanol, etanol, isopropanol, isobutanol, 3-metyl-1-butanol, heksanol, oktanol, dekanol eller laurylalkohol. Eksempler på det første organiske løsningsmidlet omfatter pyridin eller en C4-C8 tertiær alkohol (for eksempel *t*-butanol, 2-metyl-2-butanol, 2,3-dimetyl-2-butanol, 2-metyl-2-pentanol, 3-metyl-3-pentanol, 3-etyl-3-pentanol, 2,3-dimetyl-2-pentanol, 2,3-dimetyl-3-pentanol, 2,2,3-trimetyl-3-pentanol, 2-metyl-2-heksanol eller 3-metyl-3-heksanol). Det første organiske løsningsmidlet kan også blandes med andre egnede løsningsmidler. Foretrukket kan de første organiske løsningsmidlene blandes med en alkylester, som kan være en alkylester oppnådd ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse eller en alkylester oppnådd fra andre kilder (for eksempel anskaffet fra en kommersiell kilde). Når det første organiske løsningsmidlet anvendes sammen med et annet løsningsmiddel, tilsettes det i en mengde tilstrekkelig til å opprettholde homogeniteten av den første løsningen under reaksjonen, og derved minimalisere inaktivering av den første lipasen. Betegnelsen "lipase" refererer til et enzym i stand til å katalysere en transesterifisering eller esterifiseringsreaksjon. Eksempler omfatter *Candida antarctica* lipase, *Thermomyces lanuginosa* lipase, *Pseudomonas fluorescens* lipase, *Pseudomonas cepacia* lipase eller *Chromobacterium viscosum* lipase. Den første lipasen kan omfatte en enkelt lipase eller en kombinasjon av to eller flere lipaser. Den er foretrukket immobilisert på en bærer i den første reaktoren. Transesterifisering eller esterifiseringsreaksjonen kan utføres ved 0-95°C (for eksempel 20-95°C) i 1-180 minutter (for eksempel 10-90 minutter eller 20-60 minutter) for å oppnå den første alkylesteren.

Under en transesterifiseringsreaksjon mellom en oljekilde inneholdende et triglyserid og en første primær eller sekundær alkohol, produseres glyserol eller vann som et biprodukt. Uventet kan den første alkylesteren lett oppnås ved fase-separasjon mellom den første alkylesteren og glyserolet etter fjerning av det første organiske løsningsmiddelet og den ureagerte første primære eller sekundære alkoholen ved evaporasjon. Den nylig nevnte oljekilden kan også inneholde monoglyserider, diglyserider eller karboksylsyrer. Monoglyserider og diglyserider reagerer med den første primære eller sekundære alkoholen på en måte likt med triglyserid. Karboksylsyrer reagerer med den første primære eller sekundære alkoholen via en esterifiseringsreaksjon, i hvilken vann produseres som et biprodukt og kan lett fjernes under evaporasjonsprosessen.

Under en esterifiseringsreaksjon mellom en oljekilde inneholdende en karboksylsyre og en første primær eller sekundær alkohol, produseres vann (men ikke glyserol) som et biprodukt. Det er også uventet at den første alkylesteren lett kan oppnås ved å fjerne det første organiske løsningsmiddelet, den ureagerte første primære eller sekundære alkoholen og vannet ved evaporasjon. Når den nylig nevnte oljekilden inneholder en betydelig mengde triglyserider, diglyserider eller monoglyserider, kan den første alkylesteren oppnås på den måten som er beskrevet i foregående avsnitt.

Dersom den første alkylesteren oppnådd ovenfor er kontaminert med monoglyserider, diglyserider, triglyserider eller karboksylsyrer, kan kontaminantene fjernes ved videre reaksjon med en alkohol via en annen transesterifisering eller esterifiseringsreaksjon. Spesielt kan den første alkylesteren blandes med en andre primær alkohol eller en andre sekundær alkohol, eventuelt i et andre organisk løsningsmiddel, for å danne en andre løsning. Det andre organiske løsningsmidlet er en C4-C8 tertiær alkohol eller pyridin. Den andre primære eller sekundære alkoholen er foretrukket den samme som den første primære eller sekundære alkoholen. Monoglyseridene, diglyseridene, triglyseridene eller karboksylsyren i den andre løsningen kan deretter reagere med den andre primære alkoholen eller den andre sekundære alkoholen i nærvær av en andre lipase for å fremstille en andre alkylester. Den andre løsningen gjennomgår ikke fase-separasjon under reaksjonen. Den andre lipasen kan være den samme som eller forskjellig fra den første lipasen. De første og andre alkylesterene som oppnås på denne måten kan deretter separeres fra

den andre løsningen. Foretrukket er den andre alkylesteren identisk med den første alkylesteren.

5 Detaljene for en eller flere utførelser ifølge oppfinnelsen er vist i beskrivelsen nedenfor. Andre trekk, formål og fordeler ifølge oppfinnelsen vil være innlysende fra beskrivelsen og fra kravene.

DETALJERT BESKRIVELSE

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av alkylestere fra et råstoff via en enzymatisk transesterifisering eller esterifiseringsreaksjon. Nedenfor er et eksempel på fremstilling av alkylestere:

10 Først blandes en oljekilde inneholdende et triglyserid (for eksempel en soyaolje) eller en karboksylsyre med en første primær eller sekundær alkohol (for eksempel vannfri metanol) i et første organisk løsningsmiddel, hvor det første organiske løsningsmidlet er en C4-C8 tertiær alkohol eller pyridin i en første blandemaskin for å danne en første løsning, som forblir énfasert gjennom hele transesterifiseringsreaksjonen beskrevet heri. Oljekilden kan være degummiert eller raffinert. Foretrukket inneholder den en minimumsmengde fosfolipider (for eksempel mindre enn 0,2 vektprosent eller mindre enn 0,001 vektprosent). Mengden av første primære eller sekundære alkohol er typisk omtrent 10-50 mol% 15 over den støkiometriske mengden som er nødvendig for fullstendig omdannelse av oljekilden. Det første organiske løsningsmidlet er inert i den etterfølgende lipasekatalyserte reaksjonen (dvs. reagerer ikke med triglyserid i noe betydelig nivå eller inaktiverer lipasen). Når oljekilden inneholder fettsyrer, kan pyridin anvendes som det første organiske løsningsmiddelet. Eventuelt kan det første 20 organiske løsningsmidlet blandes med et annet organisk løsningsmiddel, for eksempel en alkylester. Anvendelse av en alkylester som et ytterligere løsningsmiddel forlenger levetiden av en lipase for den etterfølgende transesterifisering eller esterifiseringsreaksjonen. Blandingstrinnet kan utføres ved reaksjonstemperaturen eller ved hvilken som helst annen passende temperatur.

30 Før blandingstrinnet kan oljekilden også oppvarmes til 150°C til 215°C i en tidsperiode (for eksempel 5-60 minutter) og deretter nedkjøles til reaksjonstemperaturen. Oppvarmingstiden varierer avhengig av oljekilden som anvendes. Anvendelse av varmebehandlede oljekilder forkorter uventet reaksjonstiden.

Deretter fylles den første løsningen som følgelig oppnås i en første reaktor, som er fylt med en første lipase immobilisert på en bærer. Den første reaktoren kan være en packed bed-reaktor (for eksempel en plug flow-reaktor), eller hvilken som helst annen reaktor kjent innen fagfeltet. Den første reaktoren holdes typisk ved en konstant temperatur (for eksempel 0-95°C) under reaksjonen. Den første løsningen inneholder foretrukket mindre enn 10,000 ppm (for eksempel mindre enn 5,000 ppm) med hensyn til vekt, vann før den sendes til den første reaktoren. Strømningshastigheten for den første løsningen gjennom reaktoren kontrolleres slik at residenstiden omtrent er den samme som den anslåtte reaksjonstiden.

Reaksjonstiden, som kan bestemmes empirisk, avhenger av lipasen som anvendes eller sammensetningen av den første løsningen. Den varierer typisk fra 1-180 minutter. Under reaksjonen er den første løsningen homogen og gjennomgår ikke noen fase-separasjon, og minimaliserer derved inaktivering av den første lipasen av glyserol eller den første primære eller sekundære alkoholen.

Effluenten fra den første reaktoren fylles deretter inn i en første vakuum evaporator, som kan være strippet med nitrogen eller avluftet overhettete damp. Vakuum evaporatoren kan være en fallende film ("falling film") evaporator, en tynn film evaporator, en kolonne evaporator eller hvilken som helst annen egnet evaporator kjent innen fagfeltet. Temperaturen og trykket i den første evaporatoren kan variere avhengig av det første organiske løsningsmiddelet og den første primære eller sekundære alkoholen anvendt i den foregående reaksjonen. Typisk er temperaturen lavere enn 120°C og trykket er lavere enn 100 mmHg. Vann (enten inneholdt i oljekilden eller fremstilt under reaksjonen), det første organiske løsningsmiddelet og den ureagerte første primære eller sekundære alkoholen fjernes i den første evaporatoren. De kan deretter oppsamles og separeres (i ren form eller som en blanding) fra hverandre i en gjenvinningsenhet, som består av en rekke væske-separasjon eller fjerningsenheter. Vann fjernet fra gjenvinningsenheten sendes typisk til et vannbehandlingsanlegg og kasseres. Det første organiske løsningsmidlet og den ureagerte første primære eller sekundære alkoholen kan gjenvinnes og brukes om igjen i blandingstrinnet nevnt ovenfor. Foretrukket inneholder de en minimal mengde vann slik at den første løsningen inneholder mindre enn 10,000 ppm, med hensyn til vekt, vann før den sendes til den første reaktoren.

Resten som forlater den første vakuum evaporatoren kan deretter kjøles ned og sendes til en første væske/væske separator. Temperaturen av separatoren kan opprettholdes ved 20-80°C for å minimalisere dannelsen av ethvert fast stoff. I separatoren tillates resten å sette seg for å danne to lag. Glycerol, et biprodukt, 5 danner det nederste laget. Det kan lett oppsamles fra separatoren og renses videre ved å fjerne resten av vanninnholdet, det første organiske løsningsmidlet og den ureagerte første primære og sekundære alkoholen i en vakuum evaporator. Det øverste laget inneholder den første alkylesteren og kan anvendes uten ytterligere rensing i visse anvendelser, slik som glattemiddel-oljer, 10 emulgeringsmidler, rengjøringsmidler og løsningsmidler. Den første alkylesteren følgelig oppnådd kan også anvendes som et tilleggs-løsningsmiddel i den første løsningen. En væske/væske separator behøves kanskje ikke for å rense en alkylester oppnådd fra en esterifiseringsreaksjon mellom en oljekilde inneholdende en karboksylsyre og en alkohol ettersom glycerol ikke fremstilles som et biprodukt.

15 Den første alkylesteren oppnådd ovenfor kan videre reagere med en alkohol via en annen transesterifisering eller esterifiseringsreaksjon for å fjerne kontaminanter. Spesielt kan den første alkylesteren sendes til en andre blandemaskin og blandes med en andre primær eller sekundær alkohol, eventuelt i et andre organisk løsningsmiddel, for å danne en andre løsning, som forblir 20 énfaset gjennom hele transesterifisering eller esterifiseringsreaksjonen beskrevet heri. Foretrukket er den andre primære eller sekundære alkoholen den samme som den første primære eller sekundære alkoholen.

Når den andre primære eller sekundære alkoholen alene ikke kan danne en énfase-løsning med den første alkylesteren, må et andre organisk 25 løsningsmiddel innbefattes i den andre løsningen. Mengden av den andre primære eller sekundære alkoholen og det andre organiske løsningsmiddelet er slik at den andre løsningen ikke gjennomgår noen fase-separasjon under den etterfølgende transesterifisering eller esterifiseringsreaksjonen. Denne mengden kan være overskytende for å fremskynde fullførelsen av den etterfølgende reaksjonen. Den 30 kan være opp til den samme mengden som den tilsatt i den første blandemaskinen.

Når den andre primære eller sekundære alkoholen alene kan danne en énfase-løsning med den første alkylesteren, kan et andre organisk løsningsmiddel

anvendes, eller ikke. Med andre ord kan den andre løsningen inneholde et andre organisk løsningsmiddel, eller ikke, i en slik situasjon.

Den andre løsningen sendes deretter til en andre reaktor, som inneholder en bærer immobilisert med en andre lipase. Den andre reaktoren holdes ved en konstant temperatur og er typisk den samme som den for den første reaktoren. Residens tiden i den andre reaktoren er generelt kortere enn i den første reaktoren, og kan bestemmes empirisk. Effluenten fra den andre reaktoren sendes deretter til en andre vakuum evaporator, i hvilken vann, det andre organiske løsningsmiddelet og den ureagerte andre primære eller sekundære alkoholen fjernes og sendes til gjenvinningsenheten nevnt ovenfor. Resten fra den andre vakuum evaporatoren sendes deretter til en andre væske/væske separator. Biproduktet glyserol eller vann separeres fra resten og kombineres med det oppnådd fra den første væske/væske separatoren. En alkylester med høy renhet kan oppnås fra den andre væske/væske separatoren. Den kan anvendes som dieseldrivstoff, som glattmiddel-oljer eller kjemiske intermediater. Den kan også anvendes som et ytterligere løsningsmiddel i den første løsningen nevnt ovenfor.

Fremgangsmåten beskrevet ovenfor kan utføres ved en batch-metode eller en strømnings ("flow")-metode, dvs. en kontinuerlig fremstillingsprosess. En strømningsmetode kan typisk anvendes for å bidra til å håndheve akseptable fremstillingskostnader. Ettersom en lipase generelt mister aktivitet etter å ha blitt eksponert for en forhøyet temperatur utover en tidsgrense, kan strømningsprosessen stoppes eller kobles inn til et annet reaktorsystem etter drift i en viss tidsperiode for å forlenge lipasens levetid. Levetiden for en lipase varierer avhengig av reaksjonstemperaturen, type lipase, og type organisk løsningsmiddel. Strømningsmetoden trenger kanskje ikke å stoppes eller kobles inn til et annet reaktorsystem når transesterifisering eller esterifiseringsreaksjonen utføres ved eller under romtemperatur.

Eksempel 1

Soyaolje ble anvendt som en oljekilde for fremstilling av alkylestere. Spesielt ble raffinert soyaolje (55,4 vektprosent) blandet med vannfri metanol (8,6 vektprosent), og vannfri *t*-butanol (36,0 vektprosent) i en første blandemaskin for å danne en énfase-løsning. Løsningen ble deretter sendt til en første reaktor, som var fylt med NOVOZYM 435 (en *Candida antarctica* lipase; Novozymes A/S,

Bagsvaerd, Danmark). Spesielt ble NOVOZYM 435 immobilisert på en bærer (en makroporøs resin) og ble deretter anbrakt i reaktoren. Reaktorens temperatur var 45°C. Reaksjonstiden var 62 minutter. Etter at reaksjonen var fullført, ble løsningen fylt inn i en vakuum evaporator og deretter en væske/væske separator for å oppnå et produkt. Sammensetningen av produktet ble bestemt ved HPLC (kolonne: Luna Su C18(2) 250x4,6mm, phenomenex; mobile faser: metanol, heksan og isopropanol; UV-detektor: UV-2075, JASCO, Japan). Uventet inneholdt det oppnådde produktet 96,19 vektprosent alkylestere, 3,59 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 0,22 vektprosent triglyserider.

I et annet eksperiment ble en alkylester anvendt som et ytterligere løsningsmiddel. Spesielt ble raffinert soyaolje (49,1 vektprosent) blandet med vannfri metanol (7,6 vektprosent), vannfri *t*-butanol (20,5 vektprosent) og en alkylester (22,8 vektprosent) i en første blandemaskin for å danne en énfase-løsning. Reaksjonsbetingelsene var de samme som de beskrevet ovenfor med unntak av at reaksjonen ble fullført på 58,0 minutter. Uventet inneholdt det oppnådde produktet 96,10 vektprosent alkylestere, 3,23 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 0,67 vektprosent triglyserider.

I enda et annet eksperiment ble *t*-amylalkohol og en alkylester anvendt som løsningsmidler. Spesielt ble raffinert soyaolje (40,8 vektprosent) blandet med vannfri metanol (6,3 vektprosent), vannfri *t*-amylalkohol (37,3 vektprosent) og en alkylester (15,6 vektprosent) i en første blandemaskin for å danne en énfase-løsning. Reaksjonsbetingelsene var de samme som de beskrevet ovenfor med unntak av at reaksjonen ble fullført på 53,0 minutter. Uventet inneholdt det oppnådde produktet 96,96 vektprosent alkylestere, 2,64 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 0,40 vektprosent triglyserider.

Eksempel 2

En alkylester oppnådd fra eksempel 1 ble blandet med vannfri metanol og vannfri *t*-butanol i en annen blandemaskin for å danne en énfase-løsning. Løsningen som ble dannet på denne måten inneholdt 70,00 vektprosent av alkylesteren, 2,8 vektprosent kontaminanter (dvs. 2,47 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 0,31 vektprosent triglyserider), 7,28 vektprosent metanol, og 19,94 vektprosent *t*-butanol. Løsningen ble deretter sendt til en annen reaktor,

som var fylt med NOVOZYM 435. Spesielt ble NOVOZYM 435 immobilisert på en bærer og deretter anbrakt i reaktoren. Den andre reaktorens temperatur var 45°C. Reaksjonstiden var 17,5 minutter. Etter at reaksjonen var fullført ble løsningen fylt inn i en annen vakuum evaporator og så en annen væske/væske separator for å
5 oppnå et produkt. Sammensetningen av produktet ble bestemt ved HPLC.

Uventet inneholdt det oppnådde produktet 99,24 vektprosent alkylestere, 0,65 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 0,11 vektprosent triglyserider.

Eksempel 3

10 Oljekilder andre enn soyaoljer ble anvendt som utgangsmaterialer for fremstilling av alkylestere på en måte lik den beskrevet i eksempel 1. Oljekilder anvendt omfattet fett fra restaurantavfall med høyt innhold av frie fettsyrer, fett fra restaurantavfall med lavt innhold av frie fettsyrer, talg, spekk, fiskeolje, palmeolje og ricinusolje. I ett eksperiment ble det anvendt fett fra restaurantavfall med høyt
15 innhold av frie fettsyrer. Spesielt ble reaktoren som inneholdt NOVOZYM 435 tilført en løsning inneholdende slikt fett fra restaurantavfall (49,1 vektprosent), vannfri metanol (7,6 vektprosent), *t*-butanol (20,5 vektprosent) og en alkylester (22,8 vektprosent). Spesielt ble NOVOZYM 435 immobilisert på en bærer og deretter anbrakt i reaktoren. Reaktorens temperatur var 45°C. Reaksjonstiden var
20 24,0 minutter. Produktet fra reaktoren ble isolert og dets sammensetning ble bestemt ved HPLC. Uventet inneholdt det oppnådde produktet 96,63 vektprosent alkylestere, 3,17 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 0,20 vektprosent triglyserider.

I et annet eksperiment ble fiskeolje (en animalsk olje) anvendt som en
25 oljekilde. Spesielt ble fiskeolje (52,4 vektprosent) blandet med vannfri metanol (7,8 vektprosent) og vannfri pyridin (39,8 vektprosent) i en første blandemaskin for å danne en énfase-løsning. Reaksjonsbetingelsene var de samme som de beskrevet ovenfor med unntak av at reaksjonen ble fullført på 25,0 minutter. Uventet inneholdt det oppnådde produktet 95,63 vektprosent alkylestere, 3,03
30 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 1,34 vektprosent triglyserider.

I enda et annet eksperiment ble palmeolje (en planteolje) anvendt som oljekilde. Spesielt ble planteolje (46,5 vektprosent) blandet med vannfri metanol (7,5 vektprosent) og vannfri *t*-amylalkohol (46,0 vektprosent) i en første blandemaskin for å danne en énfase-løsning. Reaksjonsbetingelsene var de

samme som de beskrevet ovenfor med unntak av at reaksjonen ble fullført på 41,0 minutter. Uventet inneholdt det oppnådde produktet 96,97 vektprosent alkylestere, 1,95 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 1,08 vektprosent triglyserider.

5 Eksempel 4

Primære alkoholer ble anvendt som utgangsmaterialer for fremstilling av alkylestere på en måte lik den beskrevet i eksempel 1. Alkoholer anvendt omfattet metanol, etanol, isobutanol, 3-metyl-1-butanol, heksanol, oktanol, dekanol og laurylalkohol. I ett eksperiment ble reaktoren inneholdende NOVOZYM 435 tilført en løsning inneholdende fiskeolje (52,0 vektprosent), etanol (11,2 vektprosent) og vannfri *t*-butanol (36,8 vektprosent). Spesielt ble NOVOZYM 435 immobilisert på en bærer og deretter anbrakt i reaktoren. Reaktorens temperatur var 45°C. Reaksjonstiden var 39,0 minutter. Produktet fra reaktoren ble isolert og dets sammensetning ble bestemt ved HPLC. Uventet inneholdt produktet oppnådd ovenfor 97,44 vektprosent alkylestere, 1,44 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 1,11 vektprosent triglyserider.

I et annet eksperiment ble heksanol (en C6-alkohol) anvendt som utgangsmateriale. Spesielt ble soyaolje (53,7 vektprosent) blandet med vannfri heksanol (26,6 vektprosent) og vannfri *t*-butanol (19,7 vektprosent) i en første blandemaskin for å danne en énfase-løsning. Reaksjonsbetingelsene var de samme som de beskrevet ovenfor med unntak av at reaksjonen ble fullført på 46,0 minutter. Uventet inneholdt det oppnådde produktet 95,06 vektprosent alkylestere, 4,11 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 0,88 vektprosent triglyserider.

I enda et annet eksperiment ble laurylalkohol (en C12-alkohol) anvendt som utgangsmateriale. Spesielt ble soyaolje (37,2 vektprosent) blandet med vannfri laurylalkohol (33,6 vektprosent) og vannfri *t*-butanol (29,2 vektprosent) i en første blandemaskin for å danne en énfase-løsning. Reaksjonsbetingelsene var de samme som de beskrevet ovenfor med unntak av at reaksjonen ble fullført på 66,0 minutter. Uventet inneholdt det oppnådde produktet 95,03 vektprosent alkylestere, 4,07 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 0,90 vektprosent triglyserider.

Eksempel 5

Sekundære alkoholer ble anvendt som utgangsmaterialer for fremstilling av alkylestere på en måte lik den beskrevet i eksempel 1. Alkoholer anvendt

inkluderte isopropanol (en C3-alkohol), 2-butanol (en C4-alkohol) og sekundær *n*-oktylalkohol (en C8-alkohol). I ett eksperiment ble reaktoren som inneholdt NOVOZYM 435 tilført en løsning inneholdende rapsolje (52,9 vektprosent), isopropanol (14,1 vektprosent) og vannfri *t*-amylalkohol (33,0 vektprosent).

5 Spesielt ble NOVOZYM 435 immobilisert på en bærer og deretter anbrakt i reaktoren. Reaktorens temperatur var 45°C. Reaksjonstiden var 39,0 minutter. Produktet fra reaktoren ble isolert og dets sammensetning ble bestemt ved HPLC. Uventet inneholdt produktet oppnådd ovenfor 93,92 vektprosent alkylestere, 4,86 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 1,22 vektprosent triglyserider.

10 I et annet eksperiment ble 2-butanol anvendt som utgangsmateriale. Spesielt ble soyaolje (52,5 vektprosent) blandet med vannfri 2-butanol (18,9 vektprosent) og vannfri *t*-amylalkohol (28,6 vektprosent) i en første blandemaskin for å danne en énfase-løsning. Reaksjonsbetingelsene var de samme som de beskrevet ovenfor med unntak av at reaksjonen ble fullført på 46,0 minutter.

15 Uventet inneholdt det oppnådde produktet 92,84 vektprosent alkylestere, 5,08 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 2,09 vektprosent triglyserider.

I enda et annet eksperiment ble sekundær *n*-oktylalkohol anvendt som utgangsmateriale. Spesielt ble soyaolje (46,4 vektprosent) blandet med vannfri *n*-oktylalkohol (29,3 vektprosent), vannfri *t*-butanol alkohol (24,3 vektprosent) i en
20 første blandemaskin for å danne en énfase-løsning. Reaksjonsbetingelsene var de samme som de beskrevet ovenfor med unntak av at reaksjonen ble fullført på 42,0 minutter. Uventet inneholdt det oppnådde produktet 94,69 vektprosent alkylestere, 2,45 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 2,86 vektprosent triglyserider.

25

Eksempel 6

En alkylester ble fremstilt ved anvendelse av laurinsyre og metanol som utgangsmaterialer via en esterifiseringsreaksjon på en måte lik den beskrevet i eksempel 1. Spesielt ble reaktoren inneholdende NOVOZYM 435 tilført en løsning
30 inneholdende vannfri laurinsyre (77,7 vektprosent), vannfri metanol (17,6 vektprosent) og vannfri *t*-butanol (4,7 vektprosent). NOVOZYM 435 ble immobilisert på en bærer og deretter inn i reaktoren. Reaktorens temperatur var 45°C. Reaksjonstiden var 37,0 minutter. Produktet fra reaktoren ble isolert og dets sammensetning ble bestemt ved GC (8610C, SRI, USA; kolonne: MTX-65TG,

lengde: 30 m, I.D.: 0,25 µm; bærer-gass: He, strømningshastighet: 1 ml/min; injektor: split ratio: 20 til 1, temperatur: 300°C; detektor: FID, temperatur: 370°C).

Uventet inneholdt produktet oppnådd ovenfor 96,0 vektprosent metyllaurat og 4,0 vektprosent laurinsyre.

5

Eksempel 7

Alkylestere ble fremstilt ved anvendelse av soyaolje og metanol som utgangsmaterialer på en måte lik den beskrevet i eksempel 1, bortsett fra at soyaoljen ble oppvarmet i et tidsrom før anvendelse. Spesielt ble soyaoljen først oppvarmet enten ved 200°C i 5 minutter eller ved 210°C i 1 time og deretter kjølt ned til reaksjonstemperaturen. Deretter ble soyaoljen (49,1 vektprosent) blandet med vannfri metanol (7,6 vektprosent), vannfri *t*-butanol (20,5 vektprosent) og en alkylester (22,8 vektprosent) i blandemaskinen for å danne en énfase-løsning. Løsningen ble deretter sendt til reaktoren, som var fylt med NOVOZYM 435. Spesielt ble NOVOZYM 435 immobilisert på en bærer og ble anbrakt i reaktoren i forveien. Reaktorens temperatur var 45°C. Hvert produkt fra reaktoren ble isolert og dets sammensetning ble bestemt ved HPLC.

10

15

20

Uventet tok det 50,3 minutter og 47,4 minutter å oppnå et produkt inneholdende mindre enn 1,5 vektprosent triglyserider ved anvendelse av soyaolje oppvarmet ved 200°C i 5 minutter og ved anvendelse av soyaolje oppvarmet ved 210°C i 1 time, henholdsvis. Til sammenligning tok det 53,8 minutter å utføre dette i en lignende reaksjonsbetingelse ved anvendelse av soyaolje uten foregående varmebehandling.

25

Eksempel 8

LIPOZYME TL IM (en *Thermomyces lanuginosa* lipase, Novozymes A/S, Bagsvaerd, Danmark) ble anvendt som en katalysator for fremstilling av alkylestere på en måte lik den beskrevet i eksempel 1. Spesielt ble den immobilisert på en granulert silika-bærer og deretter anbrakt i reaktoren. Reaktoren ble deretter tilført en løsning inneholdende soyaolje (49,1 vektprosent), vannfri metanol (7,6 vektprosent), vannfri *t*-butanol (20,5 vektprosent) og en alkylester (22,8 vektprosent). Reaktorens temperatur var 45°C. Reaksjonstiden var

30

51,0 minutter. Produktet fra reaktoren ble isolert og dets sammensetning ble bestemt ved HPLC.

Uventet inneholdt produktet oppnådd ovenfor 94,04 vektprosent alkylestere, 3,65 vektprosent monoglyserider og diglyserider og 2,31 vektprosent triglyserider.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en første alkylester,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

5 blande en oljekilde inneholdende et triglyserid eller en karboksylsyre med en første primær alkohol eller en første sekundær alkohol i et første organisk løsningsmiddel for å danne en første løsning; hvor det første organiske løsningsmidlet er en C4-C8 tertiær alkohol eller pyridin;

10 reagere triglyseridet eller karboksylsyren med den første primære alkoholen eller den første sekundære alkoholen i nærvær av en første lipase for å fremstille en første alkylester, hvori den første løsningen ikke gjennomgår fase-separasjon i løpet av reaksjonen og glyserol eller vann fremstilles som et biprodukt; og

15 oppnå den første alkylesteren ved fase-separasjon mellom den første alkylesteren og glyserolet etter fjerning av det første organiske løsningsmidlet og den ureagerte første primære eller sekundære alkoholen, eller det første organiske løsningsmidlet, den ureagerte første primære eller sekundære alkoholen og vannet ved evaporasjon.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre

20 omfatter

25 blande den første alkylesteren følgelig oppnådd med en andre primær alkohol eller en andre sekundær alkohol, eventuelt i et andre organisk løsningsmiddel, for å danne en andre løsning, hvori den første alkylesteren er kontaminert med monoglyserider, diglyserider, triglyserider eller karboksylsyre, og det andre organiske løsningsmidlet er en C4-C8 tertiær alkohol eller pyridin;

reagere monoglyseridene, diglyseridene, triglyseridene eller karboksylsyren med den andre primære alkoholen eller den andre sekundære alkoholen i nærvær av en andre lipase for å fremstille en andre alkylester, hvori den andre løsningen ikke gjennomgår fase-separasjon i løpet av reaksjonen; og

30 separere både den første og den andre alkylesteren fra den andre løsningen.

3. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det første organiske løsningsmidlet eller det andre organiske løsningsmidlet er *t*-butanol, 2-metyl-2-butanol, 2,3-dimetyl-2-butanol, 2-metyl-2-pentanol, 3-metyl-3-pentanol, 3-etyl-3-pentanol, 2,3-dimetyl-2-pentanol, 2,3-dimetyl-3-pentanol, 2,2,3-trimetyl-3-pentanol, 2-metyl-2-heksanol eller 3-metyl-3-heksanol.

4. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at den første primære alkoholen, den første sekundære alkoholen, den andre primære alkoholen eller den andre sekundære alkoholen inneholder 1 til 18 karbonatomer.

5. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at oljekilden er planteolje, animalsk olje eller avfallsfett.

6. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at oljekilden er en hydrolytisk fraksjon av planteolje, animalsk olje eller avfallsfett.

7. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den første lipasen eller den andre lipasen er immobilisert på en bærer.

8. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at den første lipasen eller den andre lipasen er *Candida antarctica* lipase, *Thermomyces lanuginosa* lipase, *Pseudomonas fluorescens* lipase, *Pseudomonas cepacia* lipase eller *Chromobacterium viscosum* lipase.

9. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at det første reaksjonstrinnet eller det andre reaksjonstrinnet utføres ved 0-95°C.

10. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at det første reaksjonstrinnet eller det andre reaksjonstrinnet utføres i 1-180 minutter.

11. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter å varme opp oljekilden til 150-
215°C og kjøle den oppvarmede oljekilden ned til reaksjonstemperaturen før det
5 første blandingstrinnet.

12. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1 til 11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter å tilsette en alkylester til den
første løsningen før reaksjonstrinnet.